

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
16. August 2001 (16.08.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/59013 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09B 45/01,  
41/00, B01J 19/00

Johann-Strauss-Strasse 11, 65779 Kelkheim (DE). SAIT-  
MACHER, Klaus; Robert-Schuman-Ring 12, 65830  
Kriftel (DE). UNVERDORBEN, Leonhard; Johann-Pe-  
ter-Bach-Strasse 3, 61130 Nidderau (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/01137

(22) Internationales Anmeldedatum:  
2. Februar 2001 (02.02.2001)

(74) Anwalt: HÜTTER, Klaus; Clariant Service GmbH, Am  
Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, CN, CZ, JP, KR.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:  
100 05 550.8 9. Februar 2000 (09.02.2000) DE  
100 40 100.7 16. August 2000 (16.08.2000) DE

Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder: CLARIANT INTERNATIONAL LTD  
[CH/CH]; Rothausstrasse 61, CH-4132 Muttenz (CH).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder: NICKEL, Uwe; Graf-Stauffenberg-Ring  
100, 61352 Bad Homburg (DE). JUNG, Rüdiger;

WO 01/59013 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCTION OF AZO DYES IN MICROREACTORS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON AZOFARBMITTELN IN MIKROREAKTOREN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of azo dyes, characterised in that the diazotisation of aromatic or heteroaromatic amines, or the azo coupling reaction, or the diazotisation and the azo coupling reaction are carried out in a microreactor.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Azofarbmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man die Diazotierung aromatischer oder heteroaromatischer Amine oder die Azokupplungsreaktion, oder die Diazotierung und die Azokupplungsreaktion, in einem Mikroreaktor durchführt.

## Beschreibung

### 5 Verfahren zur Herstellung von Azofarbmitteln in Mikroreaktoren

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der Azofarbmittel.

10 Azofarbmittel werden technisch konventionell im Batch-Verfahren in Reaktionskesseln durch Zusammenmischen der Ausgangsstoffe in wässriger Phase hergestellt (Fisher, Organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1965, S. 890 ff., 1431, 1796 ff.).

15 Ein anderes Verfahren ist das kontinuierliche Mischen von äquivalenten Mengen der Ausgangsprodukte in Form wässrig-saurer oder wässrig-alkalischer Lösungen in z.B. Mischdüsen und Durchflußreaktoren, ggf. mit einer Nachreaktionsphase in einem Reaktionskessel (Azokupplung: DE 1 544 453, EP 244 686; Diazotierung: EP-A-0 006 190).

20 Die prinzipiellen Verfahrensschritte sind dabei die Diazotierung aromatischer oder hetero-aromatischer Amine und die Azokupplungs-Reaktion. Bei bestimmten Azopigmenten kann anschließend noch eine Metallaustauschreaktion (Verlackung) und/oder eine Nachbehandlung in Wasser/Lösungsmitteln zur Erzielung der gewünschten Kristalleigenschaften erforderlich sein. Bei einigen Azofarbstoffen schließt sich eine Reaktion unter Bildung von Metallkomplexen an.

25 In allen diesen Verfahren ist die Kontrolle der Verfahrensparameter, wie Temperatur, Zeit und bei Azopigmenten außerdem insbesondere die Durchmischung, wesentlich für die Reinheit, Qualität und die Qualitätskonstanz der Produkte. Eine Schwierigkeit bei diesen Verfahren ist das scale-up von neuen  
30 Produkten aus dem Labormaßstab in den großtechnischen Maßstab.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Azofarbmitteln zu finden, bei dem sich die Verfahrensparameter

optimal beherrschen lassen, eine verbesserte Durchmischung der Reaktanden gegeben ist und das scale-up einfach zu bewerkstelligen ist.

Aus der DD 246 257 A1 ist bekannt, dass miniaturisierte verfahrenstechnische Apparaturen für chemische Reaktionen eingesetzt werden können, bei denen die zu behandelnden Stoffe nur in geringen Mengen zur Verfügung stehen oder diese Stoffe sehr teuer sind, so dass man sich große Totvolumina in den verfahrenstechnischen Apparaturen nicht leisten kann. In der DE 3 926 466 C2 werden chemische Reaktionen von zwei chemischen Stoffen mit starker Wärmetönung in einem Mikroreaktor beschrieben.

10

Mikroreaktoren zur Durchführung chemischer Reaktionen sind aus Stapeln von strukturierten Platten aufgebaut und in der DE 39 26 466 C2 und US 5,534,328 beschrieben. In der US 5,811,062 wird darauf hingewiesen, dass Mikrokanal-Reaktoren vorzugsweise für Reaktionen benutzt werden, die keine Materialien oder Feststoffe benötigen oder produzieren, die die Mikrokanäle verstopfen können.

15

Es wurde nun gefunden, dass sich Mikroreaktoren überraschenderweise zur Durchführung von Diazotierungs- und Azokupplungs- sowie Metallaustauschreaktionen bzw. Metallkomplexierungsreaktionen zur Herstellung von Azofarbmitteln, wie Azopigmenten und Azofarbstoffen, eignen.

20

Die verwendete Bezeichnung Mikroreaktor steht dabei stellvertretend für Mikro- und Minireaktoren, die sich nur aufgrund der Dimensionen und Aufbau der Reaktionskanalstrukturen unterscheiden.

25

Beispielsweise können Mikroreaktoren, wie sie aus den angeführten Schriften oder aus Veröffentlichungen des Instituts für Mikrotechnik Mainz GmbH, Deutschland, bekannt sind, oder auch kommerziell erhältliche Mikroreaktoren, wie beispielsweise der auf Cytos<sup>TM</sup> basierende Selecto<sup>TM</sup> der Firma Cellular Process Chemistry GmbH, Frankfurt/Main, eingesetzt werden.

30

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Azofarbmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man die Diazotierung aromatischer oder heteroaromatischer Amine oder die Azokupplungsreaktion, oder die Metallaustauschreaktionen oder Metallkomplexierungsreaktionen, oder die  
5 Diazotierung und die Azokupplungsreaktion und die Metallaustausch- oder Metallkomplexierungsreaktionen in einem Mikroreaktor durchführt.

Zweckmäßigerweise wird dabei so verfahren, dass man die vorzugsweise wässrigen Lösungen oder Suspensionen der Ausgangsprodukte kontinuierlich und  
10 vorzugsweise in äquivalenten Mengen dem Mikroreaktor zuführt. Dabei können die in den klassischen Verfahren verwendeten Hilfsmittel wie Harze, Tenside und andere Additive ebenfalls in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

15 Die Ausgangsprodukte für die Diazotierungsreaktion sind aromatische oder heteroaromatische Amine oder deren Ammoniumsalze, wie z.B. Anilin, 2-Nitroanilin, Anthranilsäuremethylester, 2,5-Dichloro-anilin, 2-Methyl-4-chloroanilin, 2-Chlor-anilin, 2-Trifluormethyl-4-chloroanilin, 2,4,5-Trichloroanilin; 3-Amino-4-methyl-benzamid, 2-Methyl-5-chloranilin, 4-Amino-3-chloro-N'-  
20 methylbenzamid, o-Toluidin, o-Dianisidin, 2,2',5,5'-Tetrachlorbenzidid, 2-Amino-5-methyl-benzolsulfonsäure, 2-Amino-4-chloro-5-methyl-benzolsulfonsäure.

Von besonderem Interesse für Azopigmente sind folgende Aminkomponenten:  
4-Methyl-2-nitro-phenylamin, 4-Chloro-2-nitro-phenylamin, 3,3'-Dichloro-biphenyl-  
25 4,4'-diamin, 3,3'-Dimethyl-biphenyl-4,4'-diamin, 4-Methoxy-2-nitro-phenylamin, 2-Methoxy-4-nitro-phenylamin, 4-Amino-2,5-dimethoxy-N-phenylbenzensulfonamid, 5-Amino-isophthalsäuredimethylester, Anthranilsäure, 2-Trifluoromethyl-phenylamin, 2-Amino-terephthalsäuredimethylester, 1,2-Bis-(2-Amino-phenoxy)-ethan, 2-Amino-terephthalsäuredi-isopropylester, 2-Amino-4-  
30 chloro-5-methyl-benzensulfonsäure, 2-Methoxyphenylamin, 4-(4-Amino-benzoylamino)-benzamid, 2,4-Dinitro-phenylamin, 3-Amino-4-methyl-benzamid, 3-Amino-4-chloro-benzamid, 3-Amino-4-chlor-benzoesäure, 4-Nitrophenylamin, 2,5-Dichloro-phenylamin, 4-Methyl-2-nitro-phenylamin, 2-Chloro-4-nitro-

phenylamin, 2-Methyl-5-nitro-phenylamin, 2-Methyl-4-nitro-phenylamin, 2-Methyl-5-nitro-phenylamin, 2-Amino-4-chloro-5-methyl-benzensulfonsäure, 2-Amino-naphthalin-1-sulfonsäure, 2-Amino-5-chloro-4-methyl-benzolsulfonsäure, 2-Amino-5-chloro-4-methyl-benzensulfonsäure, 2-Amino-5-methyl-benzolsulfonsäure,  
5 2,4,5-Trichloro-phenylamin, 3-Amino-4-methoxy-N-phenyl-benzamid, 4-Amino-benzamid, 2-Amino-benzoesäure-methylester, 4-Amino-5-methoxy-2,N-dimethyl-benzensulfonamid, 2-Amino-N-(2,5-dichloro-phenyl)-terephthalsäuremonomethyl ester, 2-Amino-benzoesäurebutylester, 2-Chloro-5-trifluoromethyl-phenylamin, 4-(3-Amino-4-methyl-benzoylamino)-benzensulfonsäure, 4-Amino-2,5-dichloro-N-methyl-benzensulfonamid, 4-Amino-2,5-dichloro-N,N-dimethyl-benzensulfonamid,  
10 6-Amino-1H-chinazolin-2,4-dion, 4-(3-Amino-4-methoxy-benzoylamino)-benzamid, 4-Amino-2,5-dimethoxy-N-methyl-benzensulfonamid, 5-Aminobenzimidazol, 6-Amino-7-methoxy-1,4-dihydro-chinoxalin-2,3-dion, 3-Amino-4-methyl-benzoesäure-(2-chlorethylester), 3-Amino-4-chlor-benzoesäure-isopropylester, 3-Amino-4-chlor-benzotrifluorid, 3-Amino-4-methyl-benzoesäure-n-propylester,  
15 2-Amino-naphthalin-3,6,8-trisulfonsäure, 2-Amino-naphthalin-4,6,8-trisulfonsäure, 2-Amino-naphthalin-4,8-disulfonsäure, 2-Amino-naphthalin-6,8-disulfonsäure, 2-Amino-8-hydroxy-naphthalin-6-sulfonsäure, 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure, 1-Amino-2-hydroxy-benzol-5-sulfonsäure, 1-Amino-4-acetylamino-benzol-2-sulfonsäure, 2-Aminoanisol, 2-Aminomethoxybenzol- $\omega$ -methansulfonsäure, 2-Aminophenol-4-sulfonsäure, o-Anisidin-5-sulfonsäure, [2-(3-Amino-1,4-dimethoxy-benzensulfonyl)ethyl]-schwefelsäureester und [2-(1-Methyl-3-amino-4-methoxy-benzensulfonyl)ethyl]-schwefelsäureester.

25 Von besonderem Interesse für Azofarbstoffe sind folgende Aminkomponenten: [2-(4-Amino-benzensulfonyl)-ethyl]schwefelsäureester, [2-(4-Amino-5-methoxy-2-methyl-benzensulfonyl)-ethyl] schwefelsäureester, [2-(4-Amino-2,5-dimethoxy-benzensulfonyl)-ethyl] schwefelsäureester, {2-[4-(5-Hydroxy-3-methyl-pyrazol-1-yl)-benzensulfonyl]-ethyl}schwefelsäureester, [2-(3-Amino-4-methoxy-benzensulfonyl)-ethyl]schwefelsäureester, [2-(3-Amino-benzensulfonyl)-ethyl]schwefelsäureester.  
30

Das zu diazotierende Amin oder dessen Ammoniumsalz, vorzugsweise dessen Hydrochlorid oder Sulfat, wird vorzugsweise in Wasser und/oder einem

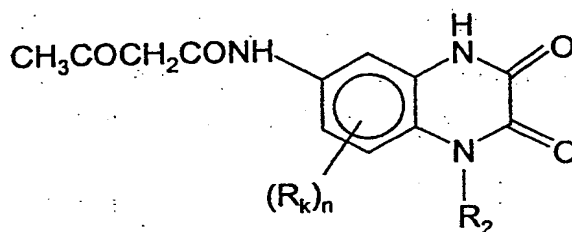
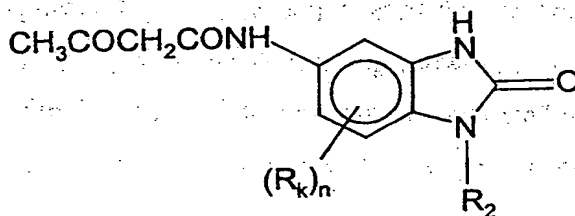
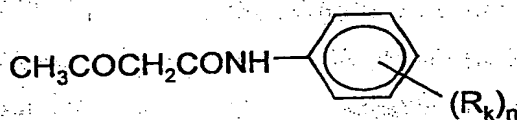
organischen Lösemittel gelöst oder suspendiert und die erhaltene Lösung oder Suspension kontinuierlich in den Mikroreaktor eingeleitet (Eduktstrom A).

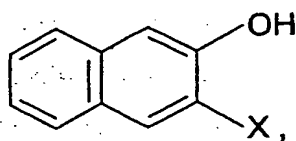
Gleichzeitig wird eine Lösung oder Suspension, vorzugsweise eine wässrige Lösung oder Suspension, eines Diazotierungsmittels, vorzugsweise  $\text{NaNO}_2$  oder Nitrosylschwefelsäure, kontinuierlich in den Mikroreaktor eingeleitet (Eduktstrom B). Im Innern des Mikroreaktors werden Eduktstrom A und B kontinuierlich miteinander vermischt und zur Reaktion gebracht.

Die Ausgangsprodukte für Azokupplungsreaktionen sind Diazoniumsalze, beispielsweise wie vorstehend erwähnt oder hergestellt, und Kupplungskomponenten in Lösung oder Suspension.

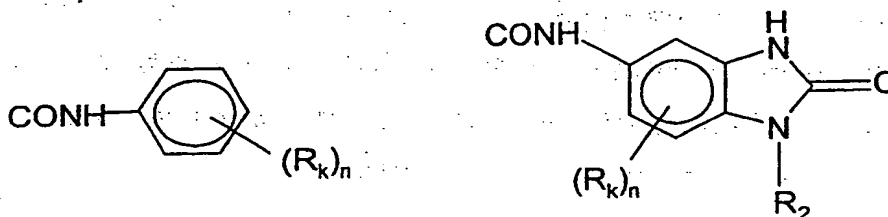
Von besonderem Interesse für Azopigmente sind folgende Kupplungskomponenten:

Acetessigsäurearylide

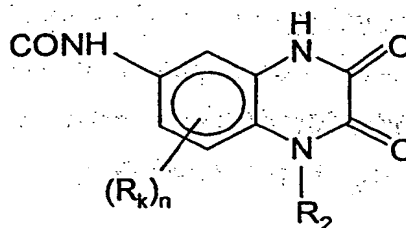




mit  $X = H, COOH,$



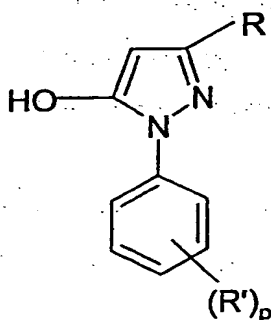
5



und  $R_k = CH_3, OCH_3, OC_2H_5, NO_2, Cl, NHCOCH_3$  und  $n = 0$  bis 3; sowie  $R_2 = H, CH_3$  und  $C_2H_5,$

10

bisacetoacetylierte Diaminobenzole und -biphenyle, N,N'-Bis(3-hydroxy-2-naphthoyl)-phenylendiamine (jeweils ggfs. substituiert), sowie Pyrazolone



mit  $R = CH_3, COOCH_3, COOC_2H_5,$

$R' = CH_3, SO_3H, Cl;$

$p = 0$  bis 3.

15

Von besonderem Interesse für Azofarbstoffe sind folgende Kupplungskomponenten:

4-[5-Hydroxy-3-methyl-pyrazol-1-yl]-benzensulfonsäure, 2-Amino-naphthalin-1,5-disulfonsäure, 5-Methoxy-2-methyl-4[3-oxo-butyrylamino]-benzensulfonsäure, 2-Methoxy-5-methyl-4-[3-oxo-butyrylamino]-benzensulfonsäure, 4-Acetylamino-2-amino-benzensulfonsäure, 4-[4-Chloro-6-(3-sulfo-phenylamino)-[1,3,5]-triazin-2-yl-amino]-5-hydroxy-naphthalin-2,7-disulfonsäure, 4-Acetylamino-5-hydroxy-naphthalin-2,7-disulfonsäure, 4-Amino-5-hydroxy-naphthalin-2,7-disulfonsäure, 5-Hydroxy-1-[4-sulfo-phenyl]-1H-pyrazol-3-carbonsäure, 2-Amino-naphthalin-6,8-disulfonsäure, 2-Amino-8-hydroxy-naphthalin-6-sulfonsäure, 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure, 2-Aminoanisol, 2-Aminomethoxybenzol- $\omega$ -methansulfonsäure und 1,3,5-Trishydroxybenzol.

Die Azokupplung erfolgt vorzugsweise in wässriger Lösung, es können aber auch organische Lösungsmittel, gegebenenfalls im Gemisch mit Wasser verwendet werden, beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe, Chlorkohlenwasserstoffe, Glykolether, Nitrile, Ester, Dimethylformamid, Tetramethylharnstoff und N-Methylpyrrolidon.

Zur erfindungsgemäßen Durchführung der Azokupplungsreaktion wird eine Lösung oder Suspension des Diazoniumsalzes (Eduktstrom C) und eine Lösung oder Suspension der Kupplungskomponente (Eduktstrom D) kontinuierlich in den Mikroreaktor eingeleitet, dort miteinander kontinuierlich vermischt und zur Reaktion gebracht.

Die Ausgangsprodukte für die Verlackung sind säuregruppenhaltige Azofarbstoffe in Form der freien Säuren oder ihrer z.B. Alkalisalze und Salze der Erdalkalimetalle, Ammoniumsalze oder Aluminium- oder Mangansalze.

Für die Verlackung von Azopigmenten wird eine Metallsalzlösung, z.B. eine wässrige Ca-, Sr-, Br- oder Mn-Salz-Lösung (Eduktstrom E) mit der Lösung oder Suspension eines säuregruppenhaltigen Azofarbstoffes (Eduktstrom F) im Mikroreaktor vermischt und auf eine Temperatur zwischen 30 und 100°C gebracht. Die Verlackungsreaktion findet im Reaktor selbst statt oder wird dort



gestartet. Zur Vervollständigung der Reaktion kann ein kontinuierlicher Rohrreaktor (Verweiler) nachgeschaltet werden.

- 5 Im Sinne der vorliegenden Erfindung kann sowohl die Diazotierung, die Azokupplungsreaktion als auch die Verlackungsreaktion oder die Metallkomplexierungsreaktion jeweils in (hintereinandergeschalteten) Mikroreaktoren durchgeführt werden, oder die Diazotierung wird auf herkömmlichem Wege durchgeführt und nur die Azokupplungsreaktion im Mikroreaktor durchgeführt, oder die Diazotierung wird im Mikroreaktor  
10 durchgeführt und die Azokupplung auf herkömmlichem Wege durchgeführt. Ebenso kann die Verlackung jeweils herkömmlich oder auch im Mikroreaktor durchgeführt werden. Es können auch Mikroreaktoren mit zwei oder mehreren Reaktionszonen für die einzelnen Reaktionsschritte verwendet werden.
- 15 Ein Mikroreaktor ist aus mehreren aufeinandergestapelten und miteinander verbundenen Plättchen aufgebaut, auf deren Oberflächen sich mikromechanisch erzeugte Strukturen befinden, die in ihrem Zusammenwirken Reaktionsräume bilden, um chemische Reaktionen auszuführen. Es ist wenigstens ein durch das System hindurchführender Kanal enthalten, der mit dem Einlass und dem Auslass  
20 verbunden ist.

- Die Flussraten der Materialströme sind apparativ limitiert, beispielsweise durch die sich je nach geometrischer Auslegung des Mikroreaktors einstellenden Drücke. Es ist wünschenswert, dass die Reaktion im Mikroreaktor vollständig abläuft, es kann  
25 sich aber auch eine Verweilzone anschließen, um eine gegebenenfalls erforderliche Verweilzeit zu schaffen.

- Die Flussraten sind zweckmäßigerweise zwischen 0,05 und 5 l/min, bevorzugt zwischen 0,05 und 500 ml/min, besonders bevorzugt zwischen 0,05 und  
30 250 ml/min, und insbesondere zwischen 0,1 und 100 ml/min.

Beispielhaft wird in Figur 1 ein für die Herstellung von Azofarbmitteln einsetzbarer Mikroreaktor beschrieben.

Das vorliegende Mikroreaktionssystem ist ein aus sechs, aufeinander gestapelten und miteinander verbundenen mikrostrukturierten Blechlagen und je einer Deckelplatte (DP) und Bodenplatte (BP) aufgebautes verfahrenstechnisches Modul, das durch den Zusammenbau unter Druck gehalten oder fest verbunden wird, um Abdichtflächen zwischen den Platten zusammenzupressen.

Das vorliegende Mikroreaktionssystem beinhaltet zwei Wärmetauscher für Kühl- und/oder Heizmedium, eine Mischzone für die Vermischung der Reaktanden sowie eine kurze Verweilstrecke.

Mit Hilfe des Wärmetauschers (W1) werden die in Platte (E) getrennt einströmenden Eduktströme vortemperiert. In den Platten (M), die ein gemeinsames Volumen bilden, findet dann die Vermischung der Eduktströme statt. In der Verweilzone (R) wird das Reaktionsgemisch mit Hilfe des Wärmetauschers (W2) auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht, so dass die gewünschte chemische Reaktion stattfinden kann.

Das Mikroreaktionssystem wird kontinuierlich betrieben, wobei sich die jeweils miteinander zur Vermischung gebrachten Fluidmengen im Mikro- ( $\mu$ l) bis Milliliter (ml) -Bereich bewegen.

Entscheidend für die Herstellung von Azofarbstoffen in diesem

Mikroreaktionssystem sind die Dimensionen der mikrostrukturierten Bereiche innerhalb des Reaktors. Diese müssen so groß gewählt sein, dass insbesondere Feststoffteilchen problemlos passieren können und so keine Verstopfung der Kanäle auftritt. Die kleinste lichte Weite der Mikrostrukturen sollte ca. zehnmal größer sein als der Durchmesser der größten Pigmentteilchen. Weiterhin muss durch entsprechende geometrische Gestaltung Sorge getragen werden, dass keine Totwasserzonen, wie z.B. Sackgassen oder scharfe Ecken, in denen z.B. Pigmentteilchen sedimentieren können, vorhanden sind. Bevorzugt sind daher kontinuierliche Bahnen mit runden Ecken. Die Strukturen müssen klein genug sein, um die immanenten Vorteile der Mikroreaktionstechnik auszunutzen, nämlich hervorragende Wärmekontrolle, laminare Strömung, diffusives Mischen und geringes internes Volumen.

Die lichte Weite der lösungs- oder suspensionsführenden Kanäle beträgt zweckmäßigerweise 5 bis 10000  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 5 bis 2000  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 10 bis 800  $\mu\text{m}$ , insbesondere 20 bis 700  $\mu\text{m}$ .

- 5 Die lichte Weite der Wärmetauscherkanäle richtet sich in erster Linie nach der lichten Weite der flüssigkeits- oder suspensionsführenden Kanäle und ist zweckmäßigerweise kleiner oder gleich 10000  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise kleiner oder gleich 2000  $\mu\text{m}$ , insbesondere kleiner oder gleich 800  $\mu\text{m}$ . Die Untergrenze der lichten Weite der Wärmetauscherkanäle ist unkritisch und wird allenfalls durch
- 10 den Druckanstieg der zu pumpenden Wärmetauscherflüssigkeit und von der Notwendigkeit der optimalen Wärmezufuhr oder -abfuhr begrenzt.

Die Dimensionen des verwendeten Mikroreaktionssystems sind:

- 15 Wärmetauscherstrukturen: Kanalbreite  $\sim 600 \mu\text{m}$   
Kanalhöhe  $\sim 250 \mu\text{m}$

Mischer und Verweilzeit: Kanalbreite  $\sim 600 \mu\text{m}$   
Kanalhöhe  $\sim 500 \mu\text{m}$

20

Die sechs aufeinanderliegenden und dicht miteinander verbundenen Blechlagen werden vorzugsweise von oben mit allen Wärmetauscherfluiden und Reaktanden beschickt. Die Abfuhr des Produktes und der Wärmetauscherfluide erfolgt vorzugsweise ebenfalls nach oben. Die eventuelle Zufuhr dritter und vierter an der

25 Reaktion beteiligter Flüssigkeiten (z.B. Pufferlösungen) wird über eine direkt vor dem Reaktor befindliche T-Verzweigung realisiert (Fig. 2), d.h. jeweils ein Reaktant kann vorab mit der Pufferlösung vermischt werden. Die Kontrolle der benötigten Konzentrationen und Flüsse wird vorzugsweise über Präzisionskolbenpumpen und einer computergesteuerten Regelung

30 vorgenommen. Die Reaktionstemperatur wird über integrierte Sensoren überwacht und mit Hilfe der Regelung und eines Thermostaten/Cryostaten überwacht und gesteuert.

Die Herstellung von Mischungen von Einsatzstoffen zu Materialströmen kann auch vorher in Mikromischern oder in vorgeschalteten Vermischungszonen stattfinden. Es können auch Einsatzstoffe in nachgeschalteten Vermischungszonen oder in nachgeschalteten Mikromischern oder -reaktoren zudosiert werden.

Das hier verwendete System ist aus Edelstahl gefertigt; andere Materialien wie zum Beispiel Glas, Keramik, Silizium, Kunststoffe oder andere Metalle sind ebenso einsetzbar.

Für Diazotierungen werden Temperaturen von -10 bis + 80°C, vorzugsweise von -5 bis + 30°C, angestrebt, für Azokupplungen von 0 bis 90°C, vorzugsweise von 10 bis 60°C.

Für die Diazotierungsreaktion als auch für die Azokupplung können den Eduktströmen Pufferlösungen zugeführt werden, vorzugsweise von organischen Säuren und deren Salzen, z.B. Essigsäure/Acetat-Puffer, Zitronensäure/Citrat-Puffer, oder von anorganischen Säuren und deren Salzen, wie z.B. Phosphorsäure/Phosphat oder Kohlensäure/Carbonat.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich hohe Reaktionsgeschwindigkeiten durch signifikant höhere Reaktionstemperaturen als vergleichsweise im Batchverfahren erzielen. Insbesondere lassen sich temperaturempfindliche Reaktanden, wie z.B. Diazoniumsalze und alkalische Lösungen von 2-Hydroxy-3-naphthoesäure-aryliden, vorteilhaft umsetzen. Durch die hohe Wärmeübertragungsrate während der kurzen Verweilzeit im Mikro- bzw. Minireaktor kann eine kurze thermische Belastung der Reaktanden in einem eng definierbaren Zeitfenster realisiert werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich Azofarbstoffe herstellen, wie Azopigmente und Azofarbstoffe.

Azopigmente können Monoazo- oder Disazo-Pigmente (verlackt und unverlackt) sein. Es können auch Gemische von Azopigmenten hergestellt werden.

Als Azopigmente kommen insbesondere C.I. Pigment Yellow 1, 3, 12, 13, 14, 16, 17, 65, 73, 74, 75, 81, 83, 97, 111, 120, 126, 127, 151, 154, 155, 174, 175, 176, 180, 181, 183, 191, 194, 198; Pigment Orange 5, 34, 36, 38, 62, 72, 74; Pigment Red 2, 3, 4, 8, 12, 14, 22, 48:1-4, 49:1, 52:1-2, 53:1-3, 57:1, 60:1, 112, 137, 144, 146, 147, 170, 171, 175, 176, 184, 185, 187, 188, 208, 214, 242, 247, 253, 256, 266; Pigment Violet 32; Pigment Brown 25 in Betracht.

Bei den Farbstoffen kommen Dispersions- und auch wasserlösliche anionische und kationische Farbstoffe in Betracht. Insbesondere handelt es sich um Mono-, Dis- oder Polyazofarbstoffe sowie Formazan- oder Anthrachinonfarbstoffe. Bei den wasserlöslichen Farbstoffen handelt es sich insbesondere um die Alkalisalze oder Ammoniumsalze der Reaktivfarbstoffe sowie der sauren Wollfarbstoffe oder substantiven Baumwollfarbstoffe der Azoreihe. Als Azofarbstoffe kommen vorzugsweise metallfreie und metallisierbare Monoazo-, Disazo- und Trisazofarbstoffe, die eine oder mehrere Sulfonsäure- oder Carbonsäuregruppen enthalten, schwermetalhaltige, namentlich kupfer-, chrom- oder kobalthaltige Monoazo-, Disazo- und Trisazofarbstoffe in Betracht. Die Herstellung der Vorstufen für die metallhaltigen Farbstoffe kann nach dem üblichen Verfahren in einem konventionellen Batchverfahren durchgeführt werden. Die anschließende Metallkomplexierungsreaktion z.B. mit Kupferionen wird dann vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 30 und 100°C im Mikroreaktor durchgeführt.

Als reaktive Azofarbstoffe kommen insbesondere C.I. Reactive Yellow 15, 17, 37, 57, 160; Reactive Orange 107; Reactive Red 2, 23, 35, 180; Reactive Violet 5; Reactive Blue 19, 28, 203, 220; und Reactive Black 5, 8, 31; in Betracht.

Des weiteren sind insbesondere C.I. Acid Yellow 17, 23; Direct Yellow 17, 86, 98, 132, 157; und Direct Black 62, 168 und 171 nach diesem Verfahren darstellbar.

Es war überraschend und nicht vorhersehbar, dass die Herstellung von Azofarbmitteln in dieser technisch eleganten Weise möglich ist, da bei einem Anfall von Feststoff im Mikroreaktor bislang davon ausgegangen wurde, dass das System verstopft.

Die erfindungsgemäß hergestellten Azopigmente lassen sich zum Pigmentieren von hochmolekularen organischen Materialien natürlicher oder synthetischer Herkunft einsetzen, z.B. von Kunststoffen, Harzen, Lacken, Anstrichfarben oder elektrophoto-graphischen Tonern und Entwicklern, sowie von Tinten und  
5 Druckfarben.

Die erfindungsgemäß hergestellten Azofarbstoffe eignen sich zum Färben oder Bedrucken von Hydroxygruppen oder Stickstoffatome aufweisenden natürlichen organischen sowie synthetischen Substraten. Solche Substrate sind  
10 beispielsweise synthetische oder natürliche Fasermaterialien, ferner Ledermaterialien, die überwiegend natürliche oder regenerierte Cellulose oder natürliche oder synthetische Polyamide enthalten. Vorzugsweise eignen sie sich zum Färben und Bedrucken von Textilmaterial auf der Basis von Acetat-, Polyester-, Polyamid-, Polyacrylnitril-, PVC- und Polyurethanfasern sowie von  
15 Wolle oder insbesondere Baumwolle. Für diesen Zweck können die Farbstoffe auf die Textilmaterialien durch die gewöhnlichen Auszieh-, Klotz- oder Druckverfahren aufgebracht werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Azofarbmittel sind geeignet als Farbmittel in  
20 elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie z.B. Ein- oder Zweikomponentenpulvertонера (auch Ein- oder Zweikomponenten-Entwickler genannt), Magnettoner, Flüssigtoner, Latextoner, Polymerisationstoner sowie Spezialtoner.

25 Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze, wie Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im  
30 Nachhinein mit diesen Zusätzen modifiziert werden.

Des weiteren sind die erfindungsgemäß hergestellten Azofarbmittel geeignet als Farbmittel in Pulver und Pulverlacken, insbesondere in triboelektrisch oder

elektrokinetisch versprühbaren Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen.

- 5 Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit
- 10 Härterkomponenten (in Abhängigkeit vom Harzsystem) sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole sowie Dicyandiamid und deren Abkömmlinge, verkappte Isocyanate, Bisacylurethane, Phenol- und Melaminharze, Triglycidylisocyanurate, Oxazoline und Dicarbonsäuren.
- 15 Außerdem sind die erfindungsgemäß hergestellten Azofarbstoffe als Farbstoffe in Tinten, vorzugsweise Ink-Jet Tinten, wie z.B. auf wässriger oder nichtwässriger Basis, Mikroemulsionstinten sowie in solchen Tinten, die nach dem hot-melt-Verfahren arbeiten, geeignet.
- 20 Ink-Jet-Tinten enthalten im allgemeinen insgesamt 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, (trocken gerechnet) einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen.
- Mikroemulsionstinten basieren auf organischen Lösemitteln, Wasser und ggf. einer zusätzlichen hydrotropen Substanz (Grenzflächenvermittler).
- Mikroemulsionstinten enthalten 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis
- 25 8 Gew.-%, einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen, 5 bis 99 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 94,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindung.
- 30 "Solvent based" Ink-Jet-Tinten enthalten vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-% einer oder mehrerer erfindungsgemäßer Verbindungen, 85 bis 99,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindungen.

Hot-Melt-Tinten basieren meist auf Wachsen, Fettsäuren, Fettalkoholen oder Sulfonamiden, die bei Raumtemperatur fest sind und bei Erwärmen flüssig werden, wobei der bevorzugte Schmelzbereich zwischen ca. 60°C und ca. 140°C liegt. Hot-Melt Ink-Jet-Tinten bestehen z.B. im wesentlichen aus 20 bis 90 Gew.-% Wachs und 1 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen. Weiterhin können 0 bis 20 Gew.-% eines zusätzlichen Polymers (als "Farbstofflöser"), 0 bis 5 Gew.-% Dispergierhilfsmittel, 0 bis 20 Gew.-% Viskositätsveränderer, 0 bis 20 Gew.-% Plastifizierer, 0 bis 10 Gew.-% Klebrigkeitszusatz, 0 bis 10 Gew.-% Transparenzstabilisator (verhindert z.B. Kristallisation der Wachse) sowie 0 bis 2 Gew.-% Antioxidans enthalten sein. Typische Zusatzstoffe und Hilfsmittel sind z.B. in US-PS 5,560,760 beschrieben.

Außerdem sind die erfindungsgemäß hergestellten Azofarbmittel auch geeignet als Farbmittel für Farbfilter, sowohl für die additive wie für die subtraktive Farberzeugung.

In den nachstehenden Beispielen beziehen sich Prozentangaben auf Gewichtsprozent.

#### Beispiel 1 C.I. Pigment Red 2:

##### a) Herstellung einer Diazoniumsalzlösung:

In einem 500 ml-Dreihalskolben werden 14,6 g festes 2,5-Dichloranilin in 25,1 ml Wasser vorgelegt und mit 30,8 ml einer 31%igen Salzsäure versetzt. Nach 8-stündigem Rühren bei RT erhält man eine Hydrochloridlösung. Nach der Zugabe von weiteren 25,1 ml Wasser und 3,75 ml einer 60%igen Essigsäure wird das Reaktionsgemisch auf -5°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden in ca. 15 min 11,5 ml einer 40%igen Natriumnitrit-Lösung zum Reaktionsgemisch zugetropft und für weitere 60 min bei 0°C weitergerührt.

Zur Klärung des Reaktionsgemisches werden sechs Spatelspitzen Celite zugefügt und rasch abgesaugt. Die gelbliche Diazoniumsalzlösung wird mit Wasser auf 300 ml Gesamtvolumen (~0,3 M) aufgefüllt.



## b) Herstellung einer Lösung der Kupplungskomponente:

In einem zweiten Kolben werden 23,9 g Naphtol AS in 50,2 ml Wasser vorgelegt und mit 26,7 ml einer 25%igen Natronlauge versetzt. Dieses Gemisch wird dann bei 60°C für 120 min gerührt und in Lösung gebracht. Sie wird rasch abgesaugt und ebenfalls mit Wasser auf 300 ml Gesamtvolumen (~0,3 M) aufgefüllt.

## c) Azokupplung im Mikroreaktor

Die auf konventionellem Wege dargestellten Diazonium-Salz- und Naphtol-Lösungen werden über kalibrierte Kolbenpumpen mit einer Flussrate von jeweils 6 ml/min in die jeweiligen Edukteingänge des Mikroreaktors gepumpt. Die eigentliche Azokupplung findet im Reaktorraum statt. Um eine Pufferwirkung zu erzielen, werden diese Edukt-Lösungen kurz vor den Reaktoreingängen mit einer Essigsäure-Lösung (4 ml 60%iger Essigsäure und 600 ml Wasser) verdünnt. Die Essigsäurelösung wird ebenfalls mit Hilfe von kalibrierten Kolbenpumpen über eine T-Verzweigung mit einer Flussrate von jeweils 6 ml/min in die Eduktzuleitungen des Mikroreaktors gefördert. An dem Wärmetauscher-Kreislauf des Mikroreaktors ist ein Thermostat angeschlossen, der eine Reaktionstemperatur von 40°C einstellt. Der pH-Wert der Produktsuspension beträgt am Reaktorausgang ca. 3. Die aus dem Reaktor austretende Produktsuspension wird in einem Kolben gesammelt, abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen. Das feuchte C.I. Pigment Red 2 wird bei 65°C getrocknet.

## Beispiel 2

## a) Herstellung einer Hydrochloridlösung von 2,5-Dichloranilin

In einem 500 ml-Dreihalskolben werden 14,6 g festes 2,5-Dichloranilin in 25,1 ml Wasser vorgelegt und mit 30,8 ml einer 31 %igen Salzsäure versetzt und 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von weiteren 25,1 ml Wasser und 3,75 ml einer 60%igen Essigsäure wird die Lösung auf -5°C abgekühlt.

## b) Lösung von Naphtol AS

In einem Kolben werden 23,9 g Naphtol AS in 50,2 ml Wasser vorgelegt und mit 26,7 ml einer 25%igen Natronlauge versetzt. Dieses Gemisch wird dann bei 60°C für 120 min gerührt und in Lösung gebracht. Sie wird rasch abgesaugt und  
5 ebenfalls mit Wasser auf 300 ml Gesamtvolumen (~0,3 M) aufgefüllt.

## c) Verdünnte Natriumnitrit-Lösung

Es wird eine 1 N wässrige Natriumnitritlösung hergestellt.

## 10 d) Pufferlösung

Eine Pufferlösung wird aus 4 ml 60%iger Essigsäure und 600 ml Wasser hergestellt.

## 15 e) Diazotierung von 2,5-Dichloranilin im Mikroreaktor

Die unter a) hergestellte Lösung des 2,5-Dichloranilin-Hydrochlorid wird auf 100 ml eingestellt. Die Eduktlösung und die 1N Natriumnitrit-Lösung aus c) werden über kalibrierte Kolbenpumpen mit einer Flussrate von jeweils 12 ml/min in die jeweiligen Edukteingänge des Mikroreaktors gepumpt. Die  
20 Diazotierungsreaktion findet im Reaktorraum statt. An dem Wärmetauscher-Kreislauf des Mikroreaktors ist ein Thermostat angeschlossen, der die gewünschte Reaktionstemperatur von etwa 5°C einstellt. Die aus dem Reaktor austretende Reaktionslösung wird in einem Auffanggefäß mit Wasser auf 300 ml aufgefüllt und eventuell vorhandenes, überschüssiges Natriumnitrit mit  
25 Amidosulfonsäure zerstört. Die Diazoniumsalzlösung (~0,3 M) wird zur Azokupplung entweder in einem nachgeschalteten Mikroreaktor oder in einem Reaktionsgefäß nach konventionellen Verfahren eingesetzt.

## f) Azokupplung zu C.I. Pigment Red 2 im Mikroreaktor

30 Die durch Diazotierung im Mikroreaktor hergestellte Diazoniumsalzlösung sowie die Naphtol AS-Lösung aus b) werden über kalibrierte Kolbenpumpen mit einer Flussrate von jeweils 6 ml/min in die jeweiligen Edukteingänge des Mikroreaktors gepumpt. Die eigentliche Azokupplung findet im erwähnten Reaktorraum statt. Um

- eine Pufferwirkung zu erzielen, werden diese Edukt-Lösungen kurz vor den Reaktoreingängen mit einem nach d) hergestellten Essigsäure-Puffer verdünnt. Die Pufferlösung wird ebenfalls mit Hilfe von kalibrierten Kolbenpumpen über eine T-Verzweigung mit einer Flussrate von jeweils 6 ml/min in die Eduktzuleitungen des Mikroreaktors gefördert. An dem Wärmetauscher-Kreislauf des Mikroreaktors ist ein Thermostat angeschlossen, der die gewünschte Reaktionstemperatur von etwa 40°C einstellt. Der pH-Wert der Produktsuspension beträgt am Reaktorausgang ca. 3. Die aus dem Reaktor austretende Produkt-Suspension wird in einem Kolben gesammelt, abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen.
- 10 Das feuchte Pigment wird bei 65°C getrocknet.

### Beispiel 3 C.I. Pigment Yellow 191

- a) Herstellung einer Suspension von 2B-Säure-Hydrochlorid
- 15 In einem 500 ml-Dreihalskolben werden 46,2 g feste 2B-Säure(95,6%) (5-Amino-3-chlor-2-methyl-benzolsulfonsäure) in 400 ml Wasser vorgelegt und mit 18,1 ml einer 33 %igen Natronlauge versetzt. Das Gemisch wird dann auf 90°C erhitzt. Nach Zugabe von 1,6 g Celite und nach weiterem Rühren bei 90°C wird heiß abfiltriert. Durch Zugabe von 92,8 ml einer 20 %igen Salzsäure zum Filtrat wird
- 20 das Amin-Hydrochlorid ausgefällt.
- b) Konventionelle Diazotierung
- Die 2B-Säure-Hydrochlorid Suspension wird mit 26,6 ml einer 40 %igen Natriumnitrit-Lösung bei 20°C diazotiert. Zunächst wird das Nitrit schnell zudosiert,
- 25 die restliche Menge wird so zugegeben, dass stets ein leichter Nitritüberschuss nachweisbar ist. Die fertige Diazoniumsalzsuspension wird mit Wasser auf 1500 ml Gesamtvolumen (ca. 0,13 molar) eingestellt.
- c) Diazotierung von 2B-Säure im Mikroreaktor
- 30 Die nach a) hergestellte Suspension von 2B-Säure-Hydrochlorid wird auf 1000 ml eingestellt. Die Suspension wird mit einer Flussrate von 40 ml/min und eine 40%ige Natriumnitrit-Lösung mit einer Flussrate von 1 ml/min über kalibrierte Kolbenpumpen in die jeweiligen Edukteingänge des Mikroreaktors gepumpt. Die

Diazotierungsreaktion findet im Reaktorraum statt. An dem Wärmetauscher-Kreislauf des Mikroreaktors ist ein Thermostat angeschlossen, der die gewünschte Reaktionstemperatur von etwa 20°C einstellt. Die aus dem Reaktor austretende Reaktionslösung wird im Auffanggefäß unter leichtem

- 5 Nitritüberschuss eine Stunde gerührt. Mit Wasser wird auf 1500 ml aufgefüllt und eventuell vorhandenes, überschüssiges Natriumnitrit mit Amidosulfonsäure zerstört. Die Diazoniumsalzlösung (~0,13 M) wird zur Azokupplung entweder in einem nachgeschalteten Mikroreaktor oder in einem Reaktionsgefäß nach konventionellen Verfahren eingesetzt.

10

- d) Lösung von Pyrazolsäure-3 (3-(3-Methyl-5-oxo-4,5-dihydro-pyrazol-1-yl)-benzolsulfonsäure)

In einem Kolben werden 400 ml Wasser vorgelegt und 57,7 g Pyrazolsäure-3 zugegeben. Zum Lösen werden 22,2 ml einer 33 %igen Natronlauge zugesetzt.

- 15 Für die Kupplung wird sie mit Wasser auf ein Gesamtvolumen von 750 ml bzw. 0,26 M eingestellt und auf 40°C erwärmt.

- e) Azokupplung im Mikroreaktor

- Die unter b) oder c) hergestellte Diazoniumsuspension wird mit einer Flussrate von 20 ml/min sowie die Pyrazolsäure-3-Lösung d) mit einer Flussrate von 10 ml/min über kalibrierte Kolbenpumpen in die jeweiligen Edukteingänge des Mikroreaktors gepumpt. Die eigentliche Azokupplung findet im erwähnten Reaktorraum statt. Die Umsetzung erfolgt bei einer Reaktionstemperatur von 40°C und einem pH-Wert von 6,3. Die Pigmentsuspension wird für 60 min bei 40°C
- 25 nachgerührt. Danach wird sie auf 80°C erhitzt und für 15min bei dieser Temperatur gehalten. Pro Mol Pigment wird eine Lösung aus 1,7 Mol CaCl<sub>2</sub>, 61 Mol Wasser, 0,0075 mol Natronlauge und 0,01 mol Stearinsäure hergestellt und zu der Pigmentsuspension zugegeben. Bei 80°C wird für 2 Stunden gerührt, anschließend auf 70°C abkühlen gelassen und mit Wasser gewaschen.

30

- f) Verlackung zu Pigment Yellow 191 im Mikroreaktor

Die Pigmentsuspension wird auf 2500 ml aufgefüllt, auf 80°C erhitzt und unter Rühren für 15 min bei dieser Temperatur gehalten.

In einem 400 ml Becherglas werden 33,4 g 77%iges Calciumchlorid in 250 ml Wasser gelöst.

Die Pigmentsuspension wird mit einer Flussrate von 90 ml/min und die Calciumchloridlösung mit einer Flussrate von 9 ml/min über kalibrierte Kolbenpumpen in die jeweiligen Edukteingänge des Mikroreaktors gepumpt. Der Thermostat des Wärmetauscher-Kreislauf des Mikroreaktors wird auf eine Reaktionstemperatur von 85°C eingestellt. Die aus dem Reaktor austretende Pigmentsuspension wird in einem Vorratsgefäß aufgefangen.

#### 10 Beispiel 4 C.I. Pigment Red 53:1

a) Herstellung einer Suspension von CLT-Säure-Hydrochlorid (2-Amino-5-chlor-4-methyl-benzolsulfonsäure)

15 In einem 500 ml-Dreihalskolben werden 44,6 g feste CLT-Säure (99 %) in 250 ml Wasser vorgelegt und mit 31 ml einer 31 %igen Salzsäure versetzt. Das Gemisch wird 30 min rühren gelassen.

b) Konventionelle Diazotierung

20 Die CLT-Säure-Hydrochlorid Suspension wird mit 26,6 ml einer 40 %igen Natriumnitrit-Lösung bei 20°C diazotiert. Zunächst wird das Nitrit schnell zudosiert, die restliche Menge wird so zugegeben, dass stets ein leichter Nitritüberschuss nachweisbar ist. Die fertige Diazoniumsalzsuspension wird mit Wasser auf 1500 ml Gesamtvolumen (0,13 M) eingestellt.

25 c) Diazotierung von CLT-Säure im Mikroreaktor

Die unter a) hergestellte Suspension von CLT-Säure-Hydrochlorid wird auf 1000 ml eingestellt. Die Suspension wird mit einer Flussrate von 40 ml/min und eine 40 %ige Natriumnitrit-Lösung mit einer Flussrate von 1 ml/min über kalibrierte Kolbenpumpen in die jeweiligen Edukteingänge des Mikroreaktors gepumpt. Die Diazotierungsreaktion findet im Reaktorraum statt. An dem Wärmetauscher-Kreislauf des Mikroreaktors ist ein Thermostat angeschlossen, der die gewünschte Reaktionstemperatur von etwa 15°C einstellt. Die aus dem Reaktor austretende Reaktionslösung wird auf 20°C bei leichtem Nitritüberschuss erwärmt.

Nach einer Verweilzeit von 60 min wird mit Wasser auf 1500 ml aufgefüllt und eventuell vorhandenes, überschüssiges Natriumnitrit mit Amidosulfonsäure zerstört. Die Diazoniumsalzlösung (~0,13 M) wird zur Azokupplung entweder in einem nachgeschalteten Mikroreaktor oder in einem Reaktionsgefäß nach konventionellen Verfahren eingesetzt.

d) Lösung von  $\beta$ -Naphthol

In einem Kolben werden 400 ml Wasser vorgelegt und 28,1 g  $\beta$ -Naphthol gegeben. Zum Lösen werden 24,2 ml einer 33%igen Natronlauge zugesetzt. Für die Kupplung wird sie mit Wasser auf ein Gesamtvolumen von 750 ml bzw. 0,26 M eingestellt und auf 40°C erwärmt.

e) Azokupplung im Mikroreaktor

Die unter b) oder c) hergestellte Diazoniumsuspension wird mit einer Flussrate von 20 ml/min sowie die  $\beta$ -Naphthol-Lösung d) mit einer Flussrate von 10 ml/min über kalibrierte Kolbenpumpen in die jeweiligen Edukteingänge des Mikroreaktors gepumpt. Die eigentliche Azokupplung findet im erwähnten Reaktorraum statt. Die Umsetzung erfolgt bei einer Reaktionstemperatur von 40 bis 50°C und einem pH-Wert von 7,5. Die Pigmentsuspension wird für 30 min bei 40°C und pH 7,5 nachgerührt.

Die Pigmentausbeute kann man durch folgende Variation von 96% auf 99 % gesteigert werden: Die Pigmentsuspension wird im Auffanggefäß mit 33 %iger Salzsäure auf pH 2,0 eingestellt. Nach einer Verweilzeit von ca. 10-15 min im Auffanggefäß wird die Pigmentsuspension in einen weiteren Mikroreaktor gepumpt. Durch den zweiten Edukteingang wird soviel 10%ige Natronlauge gepumpt, dass sich nach der Durchmischung im Reaktor am Ausgang ein pH von 7,5 einstellt. Anschließend wird wie oben verfahren d.h. für 30 min bei 40°C und pH 7,5 nachgerührt.

f) Verlackung zu Pigment Red 53:1 im Mikroreaktor

Die Pigmentsuspension wird auf 2500 ml aufgefüllt, auf 80°C erhitzt und unter Rühren für 15min bei dieser Temperatur gehalten.

In einem 400 ml Becherglas werden in 250ml Wasser 29 g Bariumchlorid  $\times 2 \text{ H}_2\text{O}$  gelöst.

Die Pigmentsuspension wird mit einer Flussrate von 90 ml/min und die Bariumchloridlösung mit einer Flussrate von 9 ml/min über kalibrierte

- 5 Kolbenpumpen in die jeweiligen Edukteingänge des Mikroreaktors gepumpt. Der Thermostat des Wärmetauscher-Kreislauf des Mikroreaktors wird auf eine Reaktionstemperatur von 85-95°C eingestellt. Die aus dem Reaktor austretende Pigmentsuspension wird in einem Vorratsgefäß aufgefangen.

10 Beispiel 5: Wasserlösliche Reaktivfarbstoffe  
Reactive Orange 107

a) Diazotierung Parabaseester (konventionell)

- 1.) Diazotierung von Parabaseester([2-(4-Amino-benzensulfonyl)-ethyl]-  
15 schwefelsäureester)

In ein 500 ml Becherglas werden 25,5 g [2-(4-Amino-benzensulfonyl)-ethyl]-  
schwefelsäureester unter Rühren in 200 g Wasser eingetragen. Es werden 36 g  
31 %ige Salzsäure zugetropft und 30 min gerührt. Die Suspension wird auf 0 bis  
20 -5°C abgekühlt. Etwa 20 g 5N-Natriumnitritlösung werden bei dieser Temperatur  
über 30 min zugetropft. Es wird noch 1-2 Stunden bei ca. 5°C nachgerührt.  
Überschüssiges Nitrit wird mit Amidosulfonsäure zerstört. Es wird mit Wasser auf  
300 ml aufgefüllt (0,3 M).

25 2.) Lösung von 4-Acetylamino-2-amino-benzensulfonsäure

21 g 4-Acetylamino-2-amino-benzensulfonsäure werden zu 250 g Wasser  
gegeben und mit festem Natriumbicarbonat auf pH 4,3 gestellt. Die Lösung wird  
abgesaugt, auf ein Volumen von 300 ml mit Wasser aufgefüllt (~ 0,3 M) und auf  
50°C erwärmt.

30

3.) Pufferlösung

Eine Pufferlösung wird aus 75 g Essigsäure (100 %) und 66 g Natriumacetat  
(wasserfrei) in 800 g Wasser hergestellt.

**b) Azokupplung im Mikroreaktor**

- Die auf konventionellem Wege unter a1) hergestellte Suspension der Diazoniumkomponente sowie die Lösung von 4-Acetylamino-2-amino-benzensulfonsäure a2) werden über kalibrierte Kolbenpumpen mit einer Flussrate von jeweils 6 ml/min in die jeweiligen Edukteingänge des Mikroreaktors gepumpt. Die eigentliche Azokupplung findet im erwähnten Reaktorraum statt. Um den erforderlichen pH-Wert von 4-4,5 für die Azokupplung zu erzielen, werden diese Edukt-Lösungen kurz vor den Reaktoreingängen mit einem nach a3) hergestellten Essigsäure/Natriumacetat-Puffer verdünnt. Die Pufferlösung wird ebenfalls mit Hilfe von kalibrierten Kolbenpumpen über eine T-Verzweigung mit einer Flussrate von jeweils 6 ml/min in die Eduktzuleitungen des Mikroreaktors gefördert. An dem Wärmetauscher-Kreislauf des Mikroreaktors ist ein Thermostat angeschlossen, der die gewünschten Reaktionstemperaturen von 50°C einstellt. Der pH-Wert der Produktsuspension liegt am Reaktorausgang zwischen 3,8-4,5. Die aus dem Reaktor austretende Farbstofflösung wird in einem Kolben gesammelt, mit Natriumbicarbonat auf pH 5,5-6,0 gestellt und klärfiltriert. Der reaktive Azofarbstoff wird durch Eindampfen oder Sprühtrocknen isoliert.



## Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Herstellung von Azofarbmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man einen oder mehrere der Schritte a) Diazotierung aromatischer oder heteroaromatischer Amine, b) Azokupplung, c) Verlackung oder d) Metallkomplexierung in einem Mikroreaktor durchführt.
- 2) Verfahren zur Herstellung von Azopigmenten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Diazotierung aromatischer oder heteroaromatischer Amine oder die Azokupplungsreaktion oder die Verlackung, oder die Diazotierung und die Azokupplungsreaktion, oder die Diazotierung und die Azokupplungsreaktion und die Verlackung in einem Mikroreaktor durchführt.
- 3) Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Diazotierung aromatischer oder heteroaromatischer Amine oder die Azokupplungsreaktion oder die Metallkomplexierungsreaktion, oder die Diazotierung und die Azokupplungsreaktion, oder die Diazotierung und die Azokupplungsreaktion und Metallkomplexierungsreaktion in einem Mikroreaktor durchführt.
- 4) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Ausgangsprodukte dem Mikroreaktor in Form einer Lösung zuführt.
- 5) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Ausgangsprodukte dem Mikroreaktor in Form einer Suspension zuführt.
- 6) Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Lösung oder Suspension eines aromatischen oder heteroaromatischen Amins oder dessen Ammoniumsalz, sowie eine Lösung oder Suspension eines Diazotierungsmittels kontinuierlich in den Mikroreaktor

einleitet, im Innern des Mikroreaktors kontinuierlich miteinander vermischt und zur Reaktion bringt.

5 7) Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Lösung oder Suspension eines kupplungsfähigen Diazoniumsalzes, sowie eine Lösung oder Suspension einer Azokupplungskomponente kontinuierlich in den Mikroreaktor einleitet, im Innern des Mikroreaktors kontinuierlich miteinander vermischt und zur Reaktion bringt.

10 8) Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Lösung oder Suspension eines säuregruppenhaltigen Azofarbmittels, sowie eine Lösung oder Suspension eines Metallsalzes kontinuierlich in den Mikroreaktor einleitet, im Innern des Mikroreaktors kontinuierlich miteinander vermischt und zur Reaktion bringt.

15 9) Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Durchführung der Diazotierung und der anschließenden Azokupplung zwei oder mehrere Mikroreaktoren hintereinanderschaltet oder Mikroreaktoren mit zwei oder mehreren Reaktionszonen verwendet.

20 10) Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die eingeleiteten Lösungen oder Suspensionen im Innern des Mikroreaktors mit Hilfe eines oder mehrerer Wärmetauscher auf Reaktionstemperatur gebracht werden.

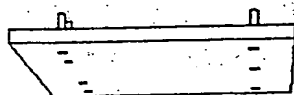
25 11) Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Suspensionen in einer kontinuierlichen Bahn ohne Ecken oder mit abgerundeten Ecken durch den Mikroreaktor geleitet werden.

30 12) Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass ein oder mehrere der Reaktanden vor Eintritt in den

Mikroreaktor über eine T-Verzweigung kontinuierlich mit einer weiteren Flüssigkeit, bevorzugt einer Pufferlösung, vermischt werden.

- 13) Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentrationen, pH-Werte, Flussraten und Temperaturen über im Mikroreaktor integrierte Sensoren und Regelkreise erfasst und kontrolliert werden.

1/2

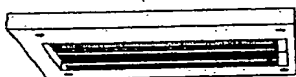


DP

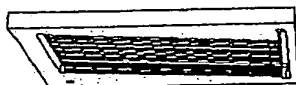
5



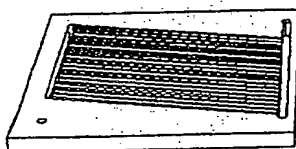
W1



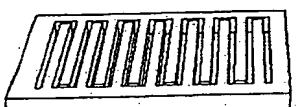
E



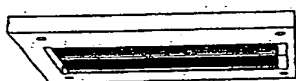
M



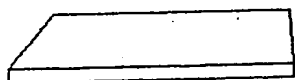
M



R



W2

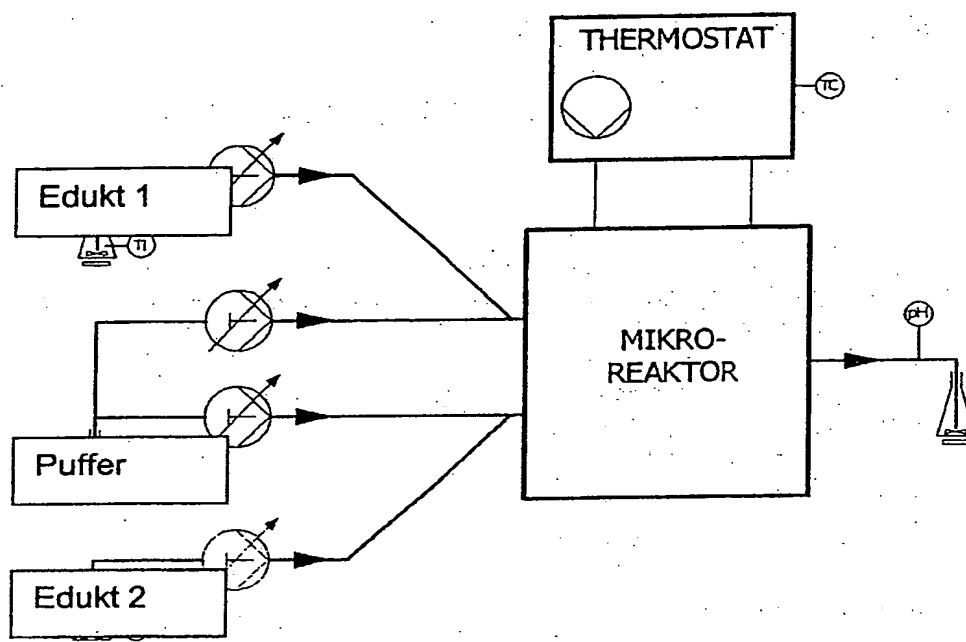


BP

10

Fig. 1

2/2



5

Fig. 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/01137

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C09B45/01 C09B41/00 B01J19/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09B B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 534 328 A (BLAISDELL CHARLES T ET AL) 9 July 1996 (1996-07-09) cited in the application claims; figures	1,9-13
A	DE 39 26 466 A (MESSERSCHMITT BOELKOW BLOHM) 14 February 1991 (1991-02-14) the whole document	1
A	EP 0 006 190 A (HOECHST AG) 9 January 1980 (1980-01-09) cited in the application abstract; figures; examples	9-13
A	DD 246 257 A (AKAD WISSENSCHAFTEN DDR) 3 June 1987 (1987-06-03) cited in the application the whole document	1,9-13
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 May 2001

Date of mailing of the international search report

01/06/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ketterer, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/01137

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 244 686 A (HOECHST AG)  11 November 1987 (1987-11-11)  cited in the application  abstract; figures; examples  -----</p>	1,9-13

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/01137

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5534328 A	09-07-1996	AU 6409794 A BR 9405989 A DE 69413012 D DE 69413012 T EP 0688242 A JP 8508197 T WO 9421372 A US 5690763 A	11-10-1994 26-12-1995 08-10-1998 25-03-1999 27-12-1995 03-09-1996 29-09-1994 25-11-1997
DE 3926466 A	14-02-1991	NONE	
EP 0006190 A	09-01-1980	DE 2825655 A BR 7903698 A DE 2960445 D DK 243179 A IN 151785 A JP 1291201 C JP 54163531 A JP 60014019 B US 4268437 A	20-12-1979 05-02-1980 08-10-1981 13-12-1979 30-07-1983 29-11-1985 26-12-1979 11-04-1985 19-05-1981
DD 246257 A	03-06-1987	NONE	
EP 0244686 A	11-11-1987	AU 595601 B AU 7240687 A DE 3783646 A DK 223587 A ES 2044859 T IN 169307 A JP 2518843 B JP 62263260 A KR 9509539 B US 4920206 A	05-04-1990 05-11-1987 04-03-1993 04-11-1987 16-01-1994 28-09-1991 31-07-1996 16-11-1987 24-08-1995 24-04-1990



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/01137

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09B45/01 C09B41/00 B01J19/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09B B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 534 328 A (BLAISELL CHARLES T ET AL) 9. Juli 1996 (1996-07-09) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Abbildungen	1,9-13
A	DE 39 26 466 A (MESSERSCHMITT BOELKOW BLOHM) 14. Februar 1991 (1991-02-14) das ganze Dokument	1
A	EP 0 006 190 A (HOECHST AG) 9. Januar 1980 (1980-01-09) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Abbildungen; Beispiele	9-13
A	DD 246 257 A (AKAD WISSENSCHAFTEN DDR) 3. Juni 1987 (1987-06-03) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1,9-13
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Mai 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

01/06/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ketterer, M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/01137

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>EP 0 244 686 A (HOECHST AG)  11. November 1987 (1987-11-11)  in der Anmeldung erwähnt  Zusammenfassung; Abbildungen; Beispiele</p>	1,9-13

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/01137

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5534328	A	09-07-1996	AU 6409794 A	11-10-1994
			BR 9405989 A	26-12-1995
			DE 69413012 D	08-10-1998
			DE 69413012 T	25-03-1999
			EP 0688242 A	27-12-1995
			JP 8508197 T	03-09-1996
			WO 9421372 A	29-09-1994
			US 5690763 A	25-11-1997
DE 3926466	A	14-02-1991	KEINE	
EP 0006190	A	09-01-1980	DE 2825655 A	20-12-1979
			BR 7903698 A	05-02-1980
			DE 2960445 D	08-10-1981
			DK 243179 A	13-12-1979
			IN 151785 A	30-07-1983
			JP 1291201 C	29-11-1985
			JP 54163531 A	26-12-1979
			JP 60014019 B	11-04-1985
			US 4268437 A	19-05-1981
DD 246257	A	03-06-1987	KEINE	
EP 0244686	A	11-11-1987	AU 595601 B	05-04-1990
			AU 7240687 A	05-11-1987
			DE 3783646 A	04-03-1993
			DK 223587 A	04-11-1987
			ES 2044859 T	16-01-1994
			IN 169307 A	28-09-1991
			JP 2518843 B	31-07-1996
			JP 62263260 A	16-11-1987
			KR 9509539 B	24-08-1995
			US 4920206 A	24-04-1990